

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 273/01, 413/00, 417/00, A01N 43/72, 43/82, 43/88

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 95/04728

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

16. Februar 1995 (16.02.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/02533

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. Juli 1994 (29.07.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 26 908.7 P 44 08 005.0 11. August 1993 (11.08.93) 10. März 1994 (10.03.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRÜGER, Bernd-Wieland [DE/DE]; Am Vorend 52, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). ASSMANN, Lutz [DE/DE]; Eichblatt 2, D-23701 Eutin (DE). GAYER, Herbert [AT/DE]; Sandstrasse 66, D-40789 Monheim (DE). GERDES, Peter [DE/DE]; Waldstrasse 75, D-52080 Aachen (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, D-42799 Leichlingen (DE). KUHNT, Dietmar [DE/DE]; Körnerstrasse 5, D-51373 Leverkusen (DE). PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20, D-51065 Köln (DE). SEITZ, Thomas [DE/DE]; Rietherbach 10b, D-40764 Langenfeld (DE). STETTER, Jörg [DE/DE]; Gellertweg 4, D-42115 Wuppertal (DE). TIEMANN, Ralf [DE/DE]; Ernst-LudwigKirchner-Strasse 5, D-51375 Leverkusen (DE). DEHNE, Heinz-Wilhelm [DE/DE]; Charles-Wimar-Strasse 15, D-53125 Bonn (DE). DUTZMANN, Stefan [DE/DE]; Kosenberg 10, D-40721 Hilden (DE). HÄNSSLER, Gerd [DE/DE]; Am Arenzberg 58a, D-51381 Leverkusen (DE).

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: SUBSTITUTED AZADIOXACYCLOALKENES AND THEIR USE AS FUNGICIDES
- (54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE AZADIOXACYCLOALKENE UND IHRE VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE

(57) Abstract

New azadioxacycloalkenes have the formula (I), in which A stands for optionally substituted alkane diyl (alkylene); Ar stands for optionally substituted arylene or heteroarylene; E stands for one of the following groupings (a), (b), (c), (d), (e) where Y is oxygen, sulphur, methylene (CH2) or alkylimino (N-R); and Z - G stand for various substituents. Also disclosed are a process for preparing the same and their use as fungicides.

Z G-Ar E (1)

Die Anmeldung betrifft neue Azadioxacycloalkene der Formel (I), in welcher A für gegebenenfalls substituiertes Alkandiyl (Alkylen) steht, Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen steht, E für eine der nachstehenden Gruppierungen (a), (b), (c), (d) und (e), steht worin Y für Sauerstoff, Schwefel, Methylen (CH2) oder Alkylimino (N-R) steht und Z - G für verschiedene Substituenten, steht sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	· NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungaro	NZ	Neusceland
BJ	Benin	Æ	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	rr	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Słowakci
CM	Kamerun	Li	Liechtenstein	SN	Senegal .
CN ·	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakzi	LO	Luxenburg	TG	Togo
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
D€	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

SUBSTITUIERTE AZADIOXACYCLOALKENE UND IHRE VERWENDUNG ALS FUNGIZIDE

Die Erfindung betrifft neue substituierte Azadioxacycloalkene, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Fungizide.

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte 5,6-Dihydro-1,4,2-dioxazine fungizide Eigenschaften aufweisen (vgl. JP-A 01221371 - zitiert in Chem. Abstracts 112: 98566t; JP 02001484 - zitiert in Chem. Abstracts 113: 6381y).

Diese Verbindungen haben jedoch keine besondere Bedeutung erlangt.

Es wurden nun die neuen substituierten Azadioxacycloalkene der allgemeinen Formel

10 (I) gefunden,

$$Z = Ar = N - Q$$
 $A = (1)$

in welcher

- A für gegebenenfalls substituiertes Alkandiyl (Alkylen) steht,
- Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen steht,
- für eine 1-Alken-1,1-diyl-Gruppierung steht, die in 2-Position einen Rest R¹ enthält, oder für eine 2-Aza-1-alken-1,1-diyl-Gruppierung steht, die in 2-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 3-Oxa- oder 3-Thia-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R¹ enthält,

oder für eine 3-Aza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 3-Position einen Rest R und in 1-Position einen Rest R¹ enthält, oder für eine 1-Aza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 3-Oxa- oder 3-Thia-1-aza-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 1,3-Diaza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 3-Position einen Rest R und in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine gegebenenfalls substituierte Imino-Gruppierung ("Azamethylen", N-R³) steht,

wobei

- R für Alkyl steht,
- 10 R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
 - R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht, und
- 15 R³ für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,
 - G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Oxaalkendiyl, Alkindiyl oder eine der nachstehenden Gruppierungen steht
 - -Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-; -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, -CH₂-Q-CQ-,

 $-Q-CQ-CH_2-, \quad -Q-CQ-Q-CH_2-, \quad -N=N-, \quad -S(O)_n-, \quad -CH_2-S(O)_n-, \quad -CQ-,$ $-S(O)_n$ -CH₂-, $-C(R^4)$ =N-O-, $-C(R^4)$ =N-O-CH₂-, $-N(R^5)$ -, -CQ-N(R^5)-, $-N(R^5)$ -CQ-, -Q-CQ-N(R^5)-, -N=C(R^4)-Q-CH₂-, $-CH_2$ -O-N=C(R^4)-, $-N(R^5)$ -CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-, -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-, -CQ-CH₂- oder $-N=N-C(R^4)=N-O-$

- wobei
- für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht, n
- für Sauerstoff oder Schwefel steht, Q
- für Wasserstoff, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes R^4 Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Cycloalkyl 10 steht, und
 - für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder jeweils gegebenenfalls \mathbb{R}^5 substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Cycloalkyl steht, und
- für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Z Aryl oder Heterocyclyl steht. 15

Weiter wurde gefunden, daß man die neuen substituierten Azadioxacycloalkene der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II) (a)

in welcher

Ar, E, G und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R für Alkyl steht,

in einer ersten Stufe mit Hydroxylamin oder mit einem Hydrogenhalogenid hiervon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und in situ, d.h. ohne Zwischenisolierung des Produktes der ersten Stufe, in einer zweiten Stufe mit disubstituierten Alkanen der allgemeinen Formel (III)

X-A-X (III)

- 10 in welcher
 - A die oben angegebene Bedeutung hat und
 - X für Halogen, Alkylsulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man

15 (b) für den Fall, daß in der Formel (I) G für Sauerstoff oder die Gruppierung
-CH₂-O- steht und A, Ar, E und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Hydroxyarylverbindungen der allgemeinen Formel (IV),

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V),

$$Z-(CH_2)_m-X$$
 (V)

in welcher

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

m für die Zahlen 0 oder 1 steht,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in
 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und gegebenenfalls anschließend an der Gruppierung Z nach üblichen Methoden Substitutionsreaktionen durchführt, oder wenn man
 - (c) für den Fall, daß in der Formel (I) G für die Gruppierung -Q-CH₂- steht und A, Ar, E und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
- 15 Halogenmethylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

$$X^1$$
-CH₂ Ar E A (VI)

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben und

X1 für Halogen steht,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII)

z-Q-H (VII)

in welcher

Q und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man

10 (d) Hydroxyalkoxyamide der allgemeinen Formel (VIII)

in welcher

15

A, Ar, E, G und Z die oben angegebenen Bedeutung haben,

mit einem Wasser-entziehenden Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels cyclisiert.

WO 95/04728

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen substituierten Azadioxacycloalkene der allgemeinen Formel (I) sehr starke fungizide Wirksamkeit zeigen.

- 7 -

PCT/EP94/02533

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von E- und Z-Isomeren, vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren wie auch beliebige Mischungen dieser Isomeren beansprucht.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- A für gegebenenfalls durch Halogen oder durch Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
 - Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenylen oder Naphthylen oder für Heteroarylen mit 5 oder 6 Ringgliedern, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und gegebenenfalls ein oder zwei weitere für Stickstoff stehen, steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15

20

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder ver-

10

zweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

worin

- 15 Y für Sauerstoff, Schwefel, Methylen (CH₂) oder Alkylimino (N-R) steht,
 - R für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl,

 Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten steht,

20

- R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten steht, und
- für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,
 - G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Oxaalkendiyl, Alkindiyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder eine der nachstehenden Gruppierungen steht

 $-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH_2-Q-; -Q-CH_2-, -CQ-Q-CH_2-, -CH_2-Q-CQ-, \\ -Q-CQ-CH_2-, -Q-CQ-Q-CH_2-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH_2-S(O)_n-, -CQ-, \\ -S(O)_n-CH_2-, -C(R^4)=N-O-, -C(R^4)=N-O-CH_2-, -N(R^5)-, -CQ-N(R^5)-, \\ -N(R^5)-CQ-, -Q-CQ-N(R^5)-, -N=C(R^4)-Q-CH_2-, -CH_2-O-N=C(R^4)-, \\ -N(R^5)-CQ-Q-, -CQ-N(R^5)-CQ-Q-, -N(R^5)-CQ-Q-CH_2-, -CQ-CH_2- oder \\ -N=N-C(R^4)=N-=-,$

wobei

für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

10

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R⁴ für Wasserstoff, Cyano, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und
- R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und
- Z für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind) substituiertes Alkyl 15 mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁- C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkoxy substituiert ist), C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 -20 C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder (gegebenenfalls benzannelliertes) Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und gegebenenfalls ein oder zwei weitere für Stickstoff stehen, steht, wobei die möglichen Sub-25 stituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

10

15

20

25

Sauerstoff (als Ersatz für zwei geminale Wasserstoffatome), Halogen, Cyano. Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, ieweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern, von denen jeweils 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome sind - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel -, sowie jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenylethyl oder Phenylethyloxy.

5 In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

- 10 Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher
 - A für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiertes Methylen oder Dimethylen (Ethan-1,2-diyl) steht
- Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes ortho-, meta- oder para-Phenylen, für Furandiyl, Thiophendiyl, Pyrroldiyl, Pyrazoldiyl, Triazoldiyl, Oxazoldiyl, Iso-xazoldiyl, Thiazoldiyl, Isothiazoldiyl, Oxadiazoldiyl, Thiadiazoldiyl, Pyridindiyl, Pyrimidindiyl, Pyridazindiyl, Pyrazindiyl, 1,3,4-Triazindiyl oder 1,2,3-Triazindiyl steht, wobei die möglichen Substituenten insbesondere aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy,
 Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl,
 - E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

20

worin

Y für Sauerstoff, Schwefel, Methylen (CH₂) oder Alkylimino (N-R) steht,

5 R für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl steht,

- R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht,
- 10 R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht, und
 - R³ für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für Allyl oder Propargyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

10

G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes Methylen, Dimethylen (Ethan-1,2-diyl), Ethen-1,2-diyl, Ethin-1,2-diyl oder eine der nachstehenden Gruppierungen

wobei

- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R⁴ für Wasserstoff, Cyano, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano,

 Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

 n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Methylthio,

 Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i
 Propyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und
 - R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes

Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, \boldsymbol{Z} 5 Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind) substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Allyl, Crotonyl, 1-Methyl-allyl, Propargyl oder 1-10 Methyl-propargyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiert ist), Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder 15 Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Benzofuryl, Tetrahydropyranyl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Dihydropyrrolyl, Tetrahydropyrrolyl, Benzopyrrolyl, Benzodihydropyrrolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Iso-20 thiazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl oder 1,3,5-Triazinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Sauerstoff (als Ersatz für zwei geminale Wasserstoffatome), Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy,

10

15

Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl. Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl; jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Trimethylen (Propan-1,3divl). Methylendioxy oder Ethylendioxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, sowie jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

Eine besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), in welcher

- 20 A für Dimethylen (Ethan-1,2-diyl) steht,
 - Ar für ortho-Phenylen, Pyridin-2,3-diyl oder Thiophen-2,3-diyl steht,
 - E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

worin

R¹ und R² jeweils für Methoxy stehen,

- G für Sauerstoff, Methylen oder eine der nachstehenden Gruppierungen
- 5 -CH₂-O-, -O-CH₂-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, -O-N=C(R⁴)-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)- oder -CH₂-O-N=C(R⁴)- steht, wobei
 - n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
 - R4 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und
- 10 R⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, und
 - Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl oder 1,3,5-Triazinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- 15 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methoxy-

15

carbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy, sowie jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Reste-10 definitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zu Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise α-Methoximino-α-(2-phenoxy-phenyl)-essigsäuremethylester, Hydroxylamin-Hydrochlorid und 1,2-Dibrom-ethan als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendetman beispielsweise 3-[α-Methoximino-α-(2-hydroxy-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und Benzylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendetman beispielsweise 3-[α-Methoximino-α-(2-chlormethyl-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und 2-Methyl-phenol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise N-(2-Hydroxy-ethoxy)-α-methoximino-α-(2-phenoxy-phenyl)-acetamid als Ausgangsverbindung so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonsäurederivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben Ar, E, G und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Ar, E, G und Z angegeben wurden; R steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 178826, EP-A 242081, EP-A 382375, EP-A 493711).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden disubstituierten Alkane sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) hat A vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Methylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Tolylsulfonyloxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyarylverbindungen sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, Ar und E vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Ar und E angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Hydroxyarylverbindungen der Formel (IV), wenn man Tetrahydropyranyloxyverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einer Säure, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfon-säure oder einem sauren Ionenaustauscher, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol oder Essigsäureethylester bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Tetrahydropyranyloxyverbindungen der Formel (IX) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Tetrahydropyranyloxyverbindungen der Formel (IX), wenn man Ester der allgemeinen Formel (X)

in welcher

5 Ar, E und R die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Hydroxylamin - oder gegebenenfalls mit dessen Hydrochlorid - gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie z.B. Methanol und Wasser, umsetzt und das hierbei gebildete Intermediat in situ weiter mit Dihalogenalkanen der allgemeinen Formel (III) - oben - gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt (vgl. die Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) und die Herstellungsbeispiele).

Die Ester der Formel (X) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

15 Man erhält die neuen Ester der Formel (X), wenn man Tetrahydropyranyloxy-phenylessigsäure-ester der allgemeinen Formel (XI)

in welcher

Ar und R die oben angegebene Bedeutung haben,

nach üblichen Methoden derivatisiert (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Tetrahydropyranyloxy-phenylessigsäure-ester der Formel (XI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Tetrahydropyranyloxy-phenylessigsäure-ester der Formel (XI), wenn man Hydroxyphenylessigsäureester der allgemeinen Formel (XII)

in welcher

10 Ar und R die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Dihydropyran, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

15 Die Ausgangsstoffe der Formel (XII) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutunge, die bereits oben im Zusammenhang

mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z angegeben wurde; X steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Methylsulfonyloxy, Phenylsulfonyloxy oder Tolylsulfonyloxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenmethylverbindungen sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben A, Ar und E vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Ar und E angegeben wurden; X¹ steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor oder Brom.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung

15 Man erhält die neuen Halogenmethylverbindungen der Formel (VI), wenn man Methylverbindungen der allgemeinen Formel (XIII)

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Halogenierungsmittel, wie z.B. N-Brom- oder N-Chlor-succinimid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Azoisobutyronitril, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Tetrachlormethan, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Methylverbindungen der Formel (XIII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Methylverbindungen der Formel (XIII), wenn man Ester der allgemeinen Formel (XIV)

in welcher

15

Ar, E und R die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Hydroxylamin oder Hydroxylamin-Hydrochlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumhydroxid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol, und anschließend mit einem disubstituierten Alkan der allgemeinen Formel (III) - oben - gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Kaliumcarbonat, analog zum erfindungsgemäßen Verfahren (a) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Vorprodukte der Formel (XIV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 386561, EP-A 498188, Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In der Formel (VII) haben Q und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und Z angegeben wurden.

10 Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) sind bekannte organische Synthesechemikalien.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyalkoxyamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben A, Ar, E, G und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Ar, E, G und Z angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Hydroxyalkoxyamide der Formel (VIII), wenn man Carbon-20 säurederivate der allgemeinen Formel (XV)

$$z \sim Ar \times Y$$
 (XV)

in welcher

Ar, E, G und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

Y für Halogen, Hydroxy oder Alkoxy steht,

mit Hydroxylaminen der allgemeinen Formel (XVI)

5 $H_2N-O-A-OH$ (XVI)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, wie z.B. Triethylamin, Pyridin oder 4-Dimethylamino-pyridin, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Methylenchlorid, Toluol oder Tetrahydrofuran, bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Carbonsäurederivate der Formel (XV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A 178826, EP-A 242081, EP-A 382375, EP-A 493711).

Die weiter als Vorprodukte benötigten Hydroxylamine der Formel (XVI) sind ebenfalls bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1987, 2829-2832).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) werden vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen

anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) kommen Wasser und organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykol-dimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykol-monomethylether, Ethylenglykol-monoethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird in vorzugsweise in Gegenwart eines Dehydratisierungsmittels durchgeführt. Als Dehydratisierungsmittel sind hierbei die

üblichen wasser-entziehenden Chemikalien, insbesondere Säureanhydride, wie z.B. Phosphor(V)-oxid (Phosphorpentoxid) geeignet.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) kommen die üblichen inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man je Mol an Carbonsäurederivat der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis
 2,5 Mol an Hydroxylamin oder Hydroxylamin-Hydrogenhalogenid und im allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol eines disubstituierten Alkans der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man pro Mol an Hydroxyarylverbindung der Formel (IV) im allgemeinen 0,5 bis 2,0 Mol, vorzugsweise 0,9 bis 1,2 Mol einer Verbindung der Formel (V) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an Halogenverbindung der Formel (VI) im allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3 Mol einer Verbindung der Formel (VII) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man pro Mol an
 Hydroxyalkoxyamid der Formel (VIII) im allgemeinen 1 bis 5 Mol, vorzugsweise 1,5
 bis 4 Mol eines Dehydratisierungsmittels ein.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt jeweils nach bekannten Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen praktisch eingesetzt werden. Die Wirkstoffe sind für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel, insbesondere als Fungizide geeignet.

Fungizide Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen Krankheiten, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;

20 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubense,

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder Peronospora brassicae;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;

5 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;

Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

Pyrenophora-Arten, wie beispielweise Pyrenophora teres oder Pyrenophora graminea (Konidienform: Drechslera, Synonym: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus (Konidienform: Drechs-10 lera, Synonym: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

15 Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

5 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens; Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut und des Bodens.

Dabei können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Phytophthora-Arten, oder zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten wie beispielsweise gegen Pyrenophora-Arten eingesetzt werden.

Daneben zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine gute Wirkung beispielsweise gegen Erisyphe graminis, Cochliobolus sativus, Leptosphaeria nodorum, Pseudocercosporella herpotrichoides und Fusarien an Getreide, gegen Pyricularia oryzae und Pellicularia sasakii an Reis sowie eine breite in vitro-Wirksamkeit.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder 20 chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie

25

Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und -Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene, oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quartz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt,
Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Fungizide:

- 2-Aminobutan;2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin;2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazole-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl] acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,
- 10 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram,

 Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,
 - Diffenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,
- Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodin, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,
 - Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetate, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet,
- Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine,
 - Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
 - Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
- Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer and Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,

5 Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

10 Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,

Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

20 Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluorome-thyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,

5 Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etofenprox, Etrimphos,

- 10 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
- Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivemectin, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,
 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Mono-
- crotophos, Moxidectin,

 20 Naled, NC 184, Nitenpyram

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin,

25 Pyrachlophos, Pyraclofos, Pyraclophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,

Quinalphos,

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

5 Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

Bei der Behandlung von Pflanzenteilen können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden:

Sie liegen im allgemeinen zwischen 1 und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 0,001 Gew.-%.

20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Bei der Behandlung des Bodens sind Wirkstoffkonzentrationen von 0,00001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,0001 bis 0,02 Gew.-% am Wirkungsort erforderlich.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

1,8 g (25 mMol) Hydroxylamin-Hydrochlorid werden bei 20°C in 20 ml Methanol vorgelegt und langsam mit einer Lösung von 3,3 g Kaliumhydroxid (86%ig) in 20 ml Methanol versetzt. Anschließend werden 4,0 g (12,8 mMol) α-Methoximino-α-[2-(2-methyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-essigsäure-methylester portionsweise dazu gegeben und das Reaktionsgemisch wird dann bis zum Ende der Umsetzung (dünnschicht-chromatographische Kontrolle) bei 40°C gerührt. Dann werden zunächst 1,7 g (12,8 mMol) Kaliumcarbonat und anschließend 10,8 g (59 mMol) 1,2-Dibrom-ethan zur Reaktionsmischung gegeben. Die Mischung wird dann 12 Stunden bei 65°C gerührt, anschließend auf 20°C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Toluol/Aceton, Vol.: 9:1) gereinigt.

15 Man erhält 1,4 g (33% der Theorie) 3-{α-Methoximino-α-[2-(2-methyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin.

Brechungsindex $n_D^{20}=1,5705$.

Analog Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

Z
, $^{G-Ar}$, $^{A-O}$

Die 1H-NMR-Spektren wurden aufgenommen in CDC13 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Angegeben sind in der Regel die chemischen Verschiebungen als 8-Werte.

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Physikal. Daten (II) Ar Ö 2 Bsp.- сн₂сн₂ ¹H-NMR: 2,25; 3,95; 4,05-4,51; CH₂CH₂ ¹H-NMR: 2,23; 2,25; 3,98; 4,1-5,15; 7,0-7,68 ppm CH3O-N=C

4,52; 7,05-7,55 ppm

CH30-N=C

A Physikal. Daten	сн,сн,	сн,сн,	сн ₂ сн ₂	сӉсн
ជា	СН₃О-СН=С	∕ ⊃=н⊃-о°н⊃	∕ ⊃=н⊃-о⁴н⊃	сн₃о-сн=с
Ar				
Ŋ	0	0	0	0
Z	z=\ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	z= (z= s = z'	z= (, o = z
Bsp Z Nr.	4	Ś	9	7

A Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂ Fp.: 138°С	сн ₂ сн ₂ Fp.: 65°С	CH_2CH_2 (amorph) H-NMR: (CDCl ₃) $\delta = 3,75$ (s.3H)	сн ₂ сн ₂
щ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
Ö,	0	0	0	0
	z= =z		z=(
Bsp Z Nr.	$\left \left\langle \right\rangle \right\rangle$	$\left\langle \right\rangle$	S 	<u>_</u> >
Bsp Nr.	=	12	13	4

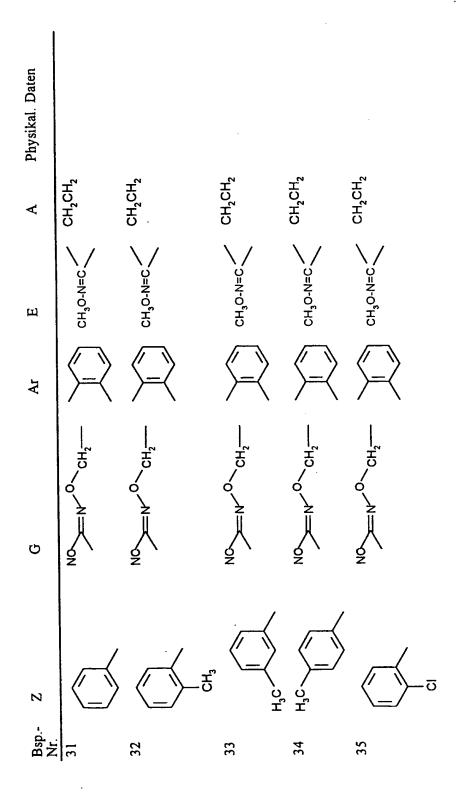
A Physikal. Daten	-c CH2CH2	(=C CH2CH2	-c CH ₂ CH ₂
田		СН3О-СН=С	CH ₃ O-CH=C
Ar			
Ď	0	O .	0
Bsp Z Nr.	NOO NO		
Bsp Nr.	∞		01

A Physikal. Daten	CH_2CH_2 Öl 1 H-NMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80 \text{ (s,3H)}$	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ amorph H-NMR: 1,55; 3,97; 4,16; 4,48; 5,03; 7,08- 7,51 ppm
田	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
Ö	0	SO ₂ CH ₂	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
Bsp Z Nr.	Z= ST ST ST ST ST ST ST ST ST ST		00°E	
Bsp Nr.	15	16	17	8

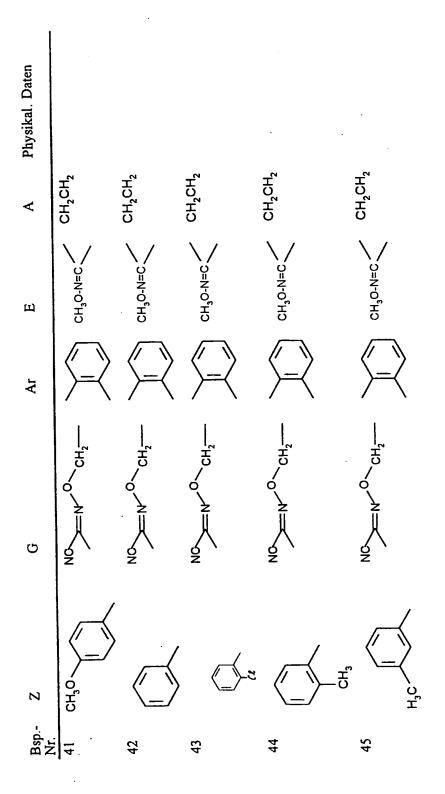
A Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂	CH ₂ CH ₂ (amorph) H-NMR: 2,24; 2,28; 3,99; 4,15; 4,46; 4,98; 6,62- 7,59 ppm	CH ₂ CH ₂	сн₂сн₂ Fр.: 123°С
ш	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C
Ar				
Ŋ	-0CH ₂ -	-, -,	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
2	91 Page 143 Page 143	££	or fr	<u></u> ō
Bsp Nr.	61	20	21	22

A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂	сн ₂ сн ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
ш	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar					
Ŋ	-OCH ₂ -	-0CH ₂ -	-cH3-	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
Bsp Z		I-C ₃ H,0	CH ₂ =CH-CH ₂ O	ō	
Bsp Nr	23	24	25	56	27

Physikal. Daten			Ö
Y	CH2CH2	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ Öl
ш	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar			
Ö	0	0	0
Bsp Z Nr.	J. F.		
Bsp Nr.	28	29	30



Physikal. Daten					·
∢ .	СН2СН2	CH ₂ CH ₂			
ជា	CH3O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	O=N-0.HO	CH ₃ O-N=C
Ar					
Ö	NO NO CH ₂	NO CH ₂	NO CH ₂	NO CH ₂	NO CH ₂
Bsp Z Nf.	20 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0	37	38	39	00 CH30 CH30



Physikal. Daten	H ₂	- ²	ي	.	μ ^ζ
∢	CH2CH2	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH2CH2
щ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	OHN-0°HO	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar					
ტ	NO NO CH2	H ₃ C CH ₂	H ₃ C CH ₂	H ₃ C CH ₂	H ₃ C N CH ₂
Bsp Z	46 7 7	V ₂ O 74	84 <u>2</u>	64 F = Z	05 N

Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂ ¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,26 (3H); 3,96 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 5,204 (2H); 7,0-8,0 (8H) ppm				
Ą	CH2CH2	CH2CH2		CH2CH2	
田	O+10-N=C	о-сн-осно		CH ₃ O-CH=C CH ₂ CH ₂	
Ar					
ڻ ڻ	H ₃ C N CH ₂ -	0	·	Ô	
		z=\ z=\ 0-	ž \	z=\ z=\	OCHF,
Bsp. Z	51 F ₃ C	22	<u></u> /	53	

1			
Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂ ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 5): 2,30 (3H); 3,98 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 4,97 (2H); 6,4-7,4 (7H) ppm	CH ₂ CH ₂ ¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ): 2,25 (3H); 4,0 (3H); 4,1-4,2 (2H); 4,4-4,5 (2H); 5,176 (2H); 7,114-7,131 (1H); 7,44-7,45 (1H); 7,4-8,0 (4H) ppm	
A	CH,CH,	CH,CH,	CH2CH2
<u>г</u>	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH3O-N=C
Ar	(E)	(G) (E) (G) (G) (G) (G) (G) (G) (G) (G) (G) (G	
ß	-0CH ₂ -	OH3 -C=N-O-CH2-	-CH ₂ O-
Z	H ₀	O. C.	Z=\ ODS ODS ODS
Bsp Z Nr.	54	55	56

Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂ (amorph) H-NMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80 \; (s, 3H)$	сн₂сн₂ Fр.: 142°С	CH_2CH_2 $\mathring{O}I$ $\mathring{\delta} = 3,95 \text{ (s,3H)}$	CH ₂ CH ₂ m.p. 106°C
4	CH ² CH ²	CH2CH2	CH2CH2	CH ₂ CH ₂
щ	CH30-N=C	CH,0-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O·N=C
Ar				
છ	o-	-СН ² 0-	-СН ₂ О-	ợ
Z		₽,	P P P P P P P P P P P P P P P P P P P	
Bsp Z	57	28	59	09

Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂ Fp.: 82°С	CH ₂ CH ₂ $\stackrel{\text{Ol}}{\overset{\text{I}}{\text{Ol}}}$ = 3,80 (s,3H) $\delta = 3,80$	сн ₂ сн ₂ Fp.: 123°С	сн ₂ сн ₂
¥	сн,сн,	CH ₂ CH ₂	сӊсӊ	CH2CH2
ш	CH30-N=C	CH3O-N=C	CH3O-N=C	CH3O-N=C
Ar				
ŋ		ọ	-CH ₂ O-	-0CH ₂ -
7			C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	£
Bsp.•	19	62	63	64

Physikal. Daten	СН ₂ СН ₂	CH₂CH₂ Fp.: 83°C	CH ₂ CH ₂ (amorph) ¹ H-NMR: 3,98; 4,15; 4,47; 4,98; 6,80; 7,55 ppm	CH ₂ CH ₂ (amorph) ¹ H-NMR: 2,27; 3,97; 4,14; 4,47; 4,96; 6,18-7,53 ppm	CH ₂ CH ₂ (amorph) ¹ H-NMR: 3,95, 4,15, 4,48; 5,07; 6,92-7,54 ppm
A	CH ₂	H H	OH CH	CH ²	ਨੂੰ ਹ
ш	CH30-N=C	CH,O-NªC	CH,O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar					
Ŋ	-OCH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
2	ō C T	r och			OCHF ₂
Bsp	65	99	67	89	69

Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂	CH ₂ CH ₂ Fp∴ 95°C	ch ₂ ch ₂ Öl	сн ₂ сн ₂	1 ₂ Öl
4	CH ₂ C	CH ₂ C	CH ₂ C	CH ₂ CF	сн,сн, Öl
· III	CH30-N=C	CH,0-N=C	CH³O·N=C	CH ₃ O-N=C	CH3O·N=C
Ar			S		S
ტ	-0CH ₂ -	oʻ	oʻ.	oʻ	o <u>ʻ</u>
Bsp Z Nr	in the second se			S F	8 1
Bsp Nr	70	7.1	72	73	74

Physikal. Daten	QI	CH ₂ CH ₂ (amorph)	Öl 1 H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$	
∢	CH ₂ CH ₂ Öl	CH ₂ CH ₂	сн ₂ сн ₂ Öl	CH ₂ CH ₂
Щ	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar	S S			
Ö		ợ	ọ	-CH ₂ S-
2				
Bsp	75	76	77	78

Physikal. Daten			. ~	_0
A	CH2CH2	CH2CH2	сн,сн,	CH ₂ CH ₂
ĽÙ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
Ö	-SCH ₂ -	-CH ₂ S-	-SCH ₂ -	ω
Z				
Bsp	79 H ₃ C	80	81	82

A Physikal Daten	сн ₂ сн ₂	cH ₂ CH ₂	$c_{H_2}c_{H_2}$ Öl 1H_2 -NIMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80 (s, 3H)$
·	5	ن	ن
ш	CH30-N=C	OH30-N=C	CH ³ 0-N=C
Ar			
O		oʻ.	o,
2			
Bsp Z Nr	83	88	88

A Physikal Daten	сн ₂ сн ₂ Fp.: 128°С	CH_2CH_2 Öl ¹ H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80 \text{ (s,3H)}$. сн ₂ сн ₂
ш	CH ³ O-N=C	CH ₃ O _{-N=C}	CH30-N=C
Ar			\(\rightarrow \)
	-0- N= S-N 6. N	0- N= S= S' S'	O Z= (
2	O. F	5	5

87

88

A Physikal. Daten	Ť.	· K	сн ₂ сн ₂ m.p. 70°С	сн ₂ сн ₂ m.р. 70-73°С
A	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	OH,	CH ₂ C
田	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ą				
Ŋ	o-	o ·	ọ	.
		z=\ =z'		
2		<u>_</u> >	<u>_</u> >	, OD H
Bsp Z Nr.	68	06	91.	92

Physikal. Daten	CH_2CH_2 amorph $^1H-NMR(CDCl_3)$ $\delta = 3.85 (s,3H)$	Öl 8 = 3.85 (s, 3H)	Fp.: 132°C	·
A Ph	ı,сн, an ¹ н δ	сн ₂ сн ₂ ÖI δ =	CH ₂ CH ₂	ch ₂ ch ₂
н	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar	·			
ტ	o o	ọ	o	o o
Bsp Z Nr.		Z=Z	z=(0 = z'	
Bsp Nr.	93	94	95	96

A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂	CH_2CH_2 Öl ¹ H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80 \text{ (s,3H)}$	сн ₂ сн ₂ Öl δ = 3.80 (s, 3H)	
Э	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C	
Ar				
ŋ		.	O	
2				
Bsp Z	76 20	86	66	

A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂ amorph ${}^{1}\text{H-NMR}(\text{CDCl}_{3})$ $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$		сн ₂ сн ₂ amorph δ = 3.80 (s, 3H)
4	totho	сн,сн,	CH ₂ CH ₂
ជ	CH3O-N=C	CH30-N=C	OH,0-N=0
Ar			
		•	
Ö	o	o,	¢
Z	z=\	Z=\	Z=\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\
Bsp Nr.	100	101	102

A Physikal. Daten

ш

Αr

Ö

2

Bsp.-Nr. CH₃O-N=C CH₂CH₂ amorph

 1 H-NMR(CDCl₃) $\delta = 3.80 \text{ (s,3H)}$

þ

СН2СН2

ੱ ____\

/-

o¦

104

ļ		
A Physikal. Daten	CH_2CH_2 amorph $^1H-NMR(CDCl_3)$ $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$	сн ₂ сн ₂ amorph ¹ H-NMR(CDCl ₃) $\delta = 3.80 \; (s, 3H)$
∢	CH2CH3	CH, CH,
ជា	CH30-N=C	OH, O. HO
Ar		
5		ợ
Z		
Bsp Z	105	106

A Physikal Daten	с н 2с н 2	сн ₂ сн ₂ Öl ¹ HNMR (CDCI ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	•
		\ /	
ជា	OH30-N=C	CH ₃ O-N=C	
Ar			
Ŋ	Ċ.	ċ	
	z=\ z=\	Z-\ \/\ \/\ \/\	⟨
2			
Bsp.	Nr. 107	108	

A Physikal. Daten		amorph ¹ HNMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80$ (s, 3H)
A	ch ² ch ³	CH ₂ CH ₂
Э	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar		
Ŋ	o	o
.		
Bsp Z	109	011

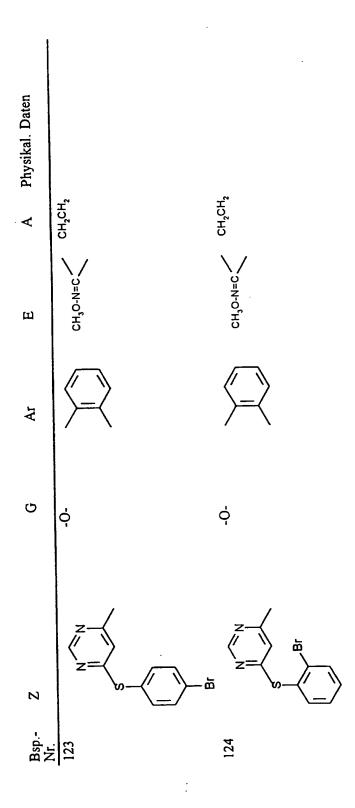
A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂ amorph 1 HINMR (CDCl ₃) 3 $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$	сн ₂ сн ₂ amorph S = 3.80 (s, 3H)	
ш	CH3O-N=C	CH30-N=C	
Ar			
ŋ		o	,
2			
Bsp	<u> </u> =	112	

A Physikal. Daten	Öl ¹ HNMR (CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	amorph 8 = 3.80 (s, 3H)	
∢	CH ² CH ³	ch,ch,	CH ₂ CH ₂
ш	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	OH30-N=0
Ar			
Ð	o-	਼	oʻ
2	\ z=\ \(
Bsp Z	113	114	115

amorph
¹HNNMR (CDCl₃) $\delta = 3.80 \text{ (s, 3H)}$ Physikal. Daten CH2CH2 ⋖ ш Ar Ö 7

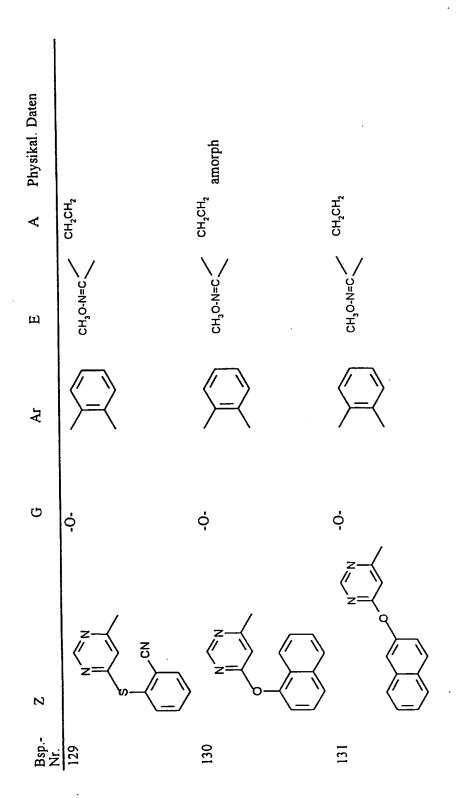
aten	:DC! ₃) (s, 3H)	s, 3H)
A Physikal. Daten	amorph ¹ HNMR (CDCl ₃) δ = 3.80 (s, 3H)	amorph 8 = 3.80 (s, 3H)
4	ch ₂ ch ₂	CH ₂ CH ₂
យ	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar		
Ö	op .	o <mark>ʻ</mark>
Z		z=\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\
Bsp Z Nr.	811	119

A Physikal. Daten	amorph ¹ HNMR (CDCl ₃) $\delta = 3.80 \ (s, 3H)$		
∢	CH ₂ CH ₂	сн,сн,	то сн'он'
ш	CH3O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar			
Ů	ġ.	.	.
Bsp Z	Z = \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	Σ= Δ Τ Ο Τ Ο Τ Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο Ο	
Bsp	120	121	122



A Physikal. Daten		· -
4	СНЗСН	CH ² CH ³
ш	CH3.0-N=C	CH30-N=C
Ar		
O	o,	o O
2	z=\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	
Bsp	125	126

A Physikal. Daten		
∢	CH ₂ CH ₂	ch,ch,
ш	CH3O-N=C	CH30-K
Αſ		
ტ	o.	o
Z	z=\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	
Bsp	127 127	128



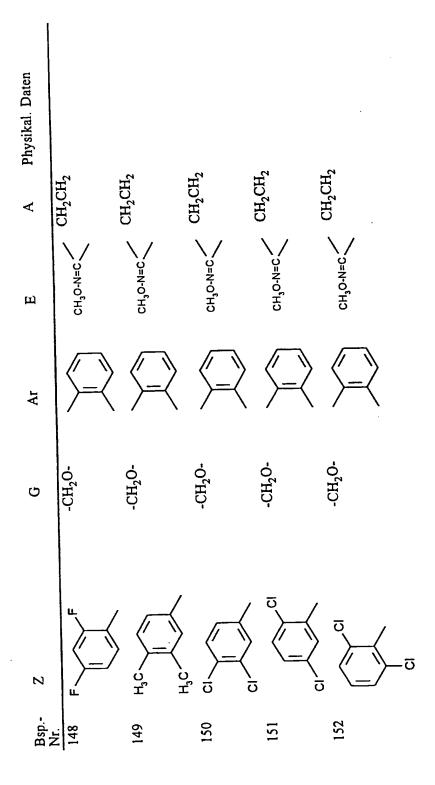
- 08 -

A Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂ amorph ¹ H-NMR (CDCl ₃) $\delta = 3,85 \; (s,3H)$	7	
∢	ਜੇ ਮੈਂ ਹੈ	CH ₂ CH ₂	ch'ch'
山	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar			
Ö		o	
Z			z=\ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\
Bsp	132	133	134

A Physikal. Daten	amorph ¹ HNMR (CDCl ₃) $\delta = 3.85 \; (s, 3H)$			
Y	CH2CH2	CH ₂ CH ₂	CH2CH2	CH ₂ CH ₂
ш	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
ŋ	-O	-CH ₂ O-	-CH ₂ O-	-CH ₂ 0-
2			, Š	Joe H
Bsp	135	136	137	138

Ar E A Physikal. Daten	CH ₃ O-N=C CH ₂ CH ₂ Fp.: 146°C	CH ₃ O-N=C CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C CH ₂ CH ₂	CH ₃ O-N=C CH ₂ CH ₂
ტ	-сн ⁵ 0-	-СН ₂ 0-	-CH ₂ O-	-CH ₂ O-
2	H3	\$ \	- 5	r, c
Bsp Z	139	140	141	142

Physikal. Daten	2		<u>.</u> 64	. 2	
¥	снусну	СН2СН2	СН2СН2	CH_2CH_2	сн,сн,
Щ	CH30-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Αr					
O	-CH ₂ O-	-СН ² 0-	-CH ₂ O-	-CH ₂ O-	-СН ₂ 0-
Bsp Z			5 5 5	, <u>o</u>	
Bsp	143	144	145	146	147



A Physikal. Daten	ch ₂ ch ₂	cH ₂ cH ₂	CH ₂ CH ₂	ch ₂ ch ₂	CH ₂ CH ₂
田	CH30-N=C	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH3O-CH=C-N-CH3
Ar					σ-\ Z
Ö.	-СН20-	-CH ₂ O-	-СН ₂ О-	-CH ₂ 0-	1
Bsp Z Nr.	OF STATE OF	OCH,			
Bsp Nr.	153	154	155	156	157

Physikal. Daten					
¥	снусну	CH2CH2	снусну	CH,CH,	CH,CH,
Ar E	H CH30-CH=C-N-CH3	H CH30-CH=C-N-CH3	CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	Br S CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃
Ö	ı	1 .	,		ı
Bsp Z Nr.	H ₃ C				<u>o</u>
Bsp Nr.	158	159 Br	160	161	162

Physikal. Daten

田

Ar

Ö

2

Bsp.-Ä.

Ą

CH30-CH=C-N-CH3

CH30-CH=C-N-CH3 CH2CH2

Physikal. Daten	·			•	·
Ą	CH2CH2	CH2CH2	CH2CH2	CH2CH2	CH ₂ CH ₂
Ar E	N CH3O-CH=C-N-CH3	N CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃	CH ₃ O-CH=C-N-CH ₃
ڻ ن	,	•		•	;
Bsp Z Nr.	H ₃ C	<u> </u>			<u></u>
Bsp Nr.	167		169	170	171

iten				
Physikal. Daten				
∢	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH2CH2	CH, CH,
	CH3O-CH=C-N-CH3	сн,о-сн=с-N-сн ₃	сн ₃ о-сн=с-N-сн ₃	сн ₃ о-сн=с-N-сн ₃
田	CH3O-CF	CHJO-CF	CH ₃ O-CF	сн³о-сн
Ar	z-{ z-{z	z=\ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	z=\ z=\	π × × × × × × × × × × × × × × × × × × ×
Ŋ	,	1	•	•
Bsp Z Nr.		الله الله الله الله الله الله الله الله		
Bsp Nr.	172	173	174	175

Bsp.- Z Nr. 176 5

177

O. O.

178

179

Physikal. Daten 4 田 Ar Ö)

Physikal. Daten				(amorph) ¹ H-NMR: 1,23; 1,26; 3,39-3,46; 4,0; 4,15; 4,48; 5,0; 6,8-7,6 ppm
◀.	CH2CH2	°CH³CH³	CH2, CH2	CH ₂ CH ₂
ш	CH30-CH=C-N-CH3	CH3O-CH=C-N-CH3	CH3O-CH=C-N-CH3	CH ₃ O-N=C
Ar	z-\ \/ z z=\	z=\ \\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	z=<	
ტ		,	,	-0CH ₂ -
Bsp Z Nr.				CH(CH ₃) ₂
Bsp Nr.	180	181	182	183

A Physikal Daten	сн _г сн, Fp.: 115°C	сн₂сн₂	сн₂сн₂ Fp.: 62°С	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
щ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH30-CH=C-N-CH3	CH30-CH=C-N-CH3
Ar				Z	Z
Ŋ	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	0CH ₂ -		
Z		u	L, C, L,		₽ P
Bsp Nr.	184	185	186	187	188

Physikal. Daten

⋖

田

Ar

Ö

Bsp.-

190

191

192

Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂ Fp.: 118°C	amorph	·
¥	ch ₂ ch ₃	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
ជ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	O=N-O°HO
Ą	Z=\(\begin{align*} \	(i) (ii) (iii) (ii	$\sum_{\mathbf{S}} \widehat{\mathbf{g}}$
Ö	op .		o-
Bsp Z Nr.	O.E.		√ o
Bsp Nr.	193	194	195

A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂	ch²ch²	сн ₂ сн ₂ ¹ H-NMR: 3,98; 4,16; 4,49; 5,09; 6,82-7,56 ppm	сн ₂ сн ₂ ¹ H-NMR: 2,29; 3,95; 4,15; 4,47; 4,71; 6,92- 7,82 ppm
凹	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar	(i)			
Ŋ	¢	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
Z	H ₅ C ₆ CH ₂ O	De H		
Bsp Nr.	196	197	198	199

Physikal. Daten	¹ H-NMR: 2,26; 3,99; 4,19; 4,5; 5,06; 6,67- 7,62 ppm	¹ H-NMR: 2,17-2,29; 3,98; 4,14; 4,48; 4,96; 6,5-7,6 ppm		сн ₂ сн ₂ ¹ H-NMR: 2,20; 2,28; 3,97; 4,15; 4,46; 4,98; 6,68-7,58 ppm
Ą	CH ₂ CH ₂	сн²сн³	CH2CH2	CH ₂ CH ₂
ш	CH ₃ O-N=C	OH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
Ď	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
2	O T	0 40 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽ ₽	HO HO
Bsp Nr.	200	201	202	203

A Physikal. Daten	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	с н ,2с н ,	CH2CH2	сн ₂ сн ₂ ¹ H-NMR: 1,19, 1,21; 2,25; 2,82; 3,98; 4,15; 4,45; 5,0; 6,66- 7,58 ppm
ш	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar					
Ö	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
. 2			CH2CH=CH2	Ĭ,	CH ₃
Bsp Nr.	204	205	506	207	208

A Physikal. Daten	H-NMR: CH ₂ CH ₂ 2,34; 2,38; 3,98; 4,15; 4,47; 4,97; 6,73- 7,52 ppm	CH,CH,	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
ជា	CH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar					
Ö	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
Z	MeS H ₃ C	HC≡C-H ₂ C-O	O. FO	P-C,H,O	CH ₂ =CHCH ₂ O
Bsp Nr.	209	210	211	212	213

Physikal. Daten	amorph ¹ H- NMR: 3,97; 4,13; 4,45; 5,03; 6,86- 8,50 ppm	¹ H-NMR: 3,94; 3,97; 4,15; 4,47; 5,02; 6,90 - 8.0 ppm	¹ H-NMR: 3,98; 4,15; 4,47; 5,01; 6,92-8,02 ppm	
A Ph Da	amorph ¹ H- CH ₂ CH ₂ NMR: 3,97; 4,13; 4,45; 5,03; 6,86- 8,50 ppm	CH ₂ CH ₂ 3,5	CH ₂ CH ₂ 3,5	сн,сн,
ഥ	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
Ö	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	-0СН2-
2	H ₃ CON=HC	H ₃ CON=HC	H ₃ CON=HC	H ₃ CON=HC
Bsp	214	215	216	217

Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂ Fp.: 133°C	CH ₂ CH ₂ amorph 1 H- NMR (CDCl ₃) $\delta =$ 3,15 (s,3H)	сн ₂ сн ₂ amorph δ = 3,80 (s,3H)
A	CH ₂	გ -	ਨੂੰ ਜੁ
ш	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH30-N=C
Ar			
ŋ	0	0	0
Z			
Bsp Nr	218	219	220

A Physikal. Daten	сн ₂ сн ₂	CH ₂ CH ₂ amorph 1,H-NMR: 3,97; 4,14; 4,46; 5,0; 6,91-7,54 ppm	CH ₂ CH ₂ amorph 3,97; 4,14; 4,48; 5,03; 7,08-7,51 ppm	CH ₂ CH ₂ amorph
田	OH30-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
Ar				
O	0	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -	0
Z	SO ₂ N(CH ₃) ₂		م م	OCH ₂ C ₆ H ₅
Bsp Nr.	221	222	223	224

Physikal. Daten	¹ H-NMR: 2,25; 4,0; 5,0; 5,86; 6,75-7,6 ppm	¹ 3)	CH ₂ CH(C ¹ H-NMR: H ₃) 1,4; 2,3; 3,6- 4,5; 5,0; 6,8- 7,6 ppm
Y	CH ₂	сн(сн³)	CH ₂ C H ₃)
ជា	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C	CH ₃ O-N=C
٩r			
Ŋ	-0CH ₂	-0CH ₂ -	-0CH ₂ -
2	CH ₃	J A A	9 E
Bsp	225	226	727

Die in der Tabelle 1 als Beispiel 60 aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

- 103 -

5

10

Zu einer Mischung aus 1,5 g (6 mmol) 3-[α-Methoximino-α-(2-hydroxy-phenyl)methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin, 0,9 g (6 mmol) 4,6-Dichlor-pyrimidin und 30 ml N,N-Dimethyl-formamid werden unter Eiskühlung 0,3 g (6 mmol) einer 60%igen Natriumhydrid-Suspension in Weißöl gegeben. Nach Entfernen des Eisbads wird das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird im Ölpumpenvakuum eingeengt, der Rückstand in Essigsäure-ethylester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 1,9 g (86% der Theorie) 3- $\{\alpha$ -Methoximino- α -[2-(6-chlor-pyrimidin-4-yloxy)-phenyl]-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin als öligen Rückstand.

5

10

Die in der Tabelle 1 als <u>Beispiel 61</u> aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Eine Mischung aus 0,3 g (0,9 mmol) 3-{α-Methoximino-α-[2-(6-chlor-pyrimidin-4-yl-oxy)-phenyl]-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin, 0,1 g (0,9 mmol) 2-Hydroxy-benzonitril, 0,1 g (0,9 mmol) Kaliumcarbonat, einer Spatelspitze Kupfer(I)-chlorid und 5 ml N,N-Dimethyl-formamid wird bei 100°C 15 Stunden gerührt. Dann wird im Ölpumpenvakuum eingeengt, der Rückstand in Essigsäure-ethylester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (mit Hexan/Aceton, Vol.: 7:3) gereinigt.

Man erhält 0,3 g (81% der Theorie) 3-{ α -Methoximino- α -[2-(6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy)-phenyl}-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin vom Schmelzpunkt 82°C.

5

Die in der Tabelle 1 als <u>Beispiel 58</u> aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Eine Mischung aus 0,5 g (2 mmol) 3-[α-Methoximino-α-(2-hydroxy-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin, 0,3 g (2,2 mmol) 2-Methyl-benzylchlorid, 0,4 g (2,5 mmol) Kaliumcarbonat und 10 ml Acetonitril wird 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird eingeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

10 Man erhält 0,4 g (59% der Theorie) 3-{α-Methoximino-α-[2-(2-methyl-benzyloxy)-phenyl]-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin vom Schmelzpunkt 142°C.

5

10

Die gemäß <u>Beispiel 1</u> erhältliche Verbindung kann beispielsweise auch wie folgt hergestellt werden:

0,75 g (2,4 mMol) 3-[α-Methoximino-α-(2-brommethyl-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und 0,70 g (6,4 mMol) 2-Methyl-phenol werden in 15 ml Dimethyl-formamid gelöst und nach Abkühlen der Mischung auf -10°C werden 0,21 g (7,0 mMol) Natriumhydrid (80%ig) langsam dazugegeben. Nach Entfernen des Kühlbades wird das Reaktionsgemisch 14 Stunden bei maximal 25°C gerührt und anschließend auf etwa das doppelte Volumen Wasser gegossen. Nach Schütteln mit Essigsäureethylester wird die organische Phase abgetrennt, mit 2N-Natronlauge gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 0,40 g (49% der Theorie) 3-{ α -Methoximino- α -[2-(2-methyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin (Brechungsindex: $n_D^{20}=1,5705$).

10

Die in der Tabelle 1 als <u>Beispiel 19</u> aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

0,20 g (0,56 mMol) N-(2-Hydroxy-ethoxy)-α-methoximino-α-[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-acetamid werden in 3 ml Chloroform gelöst und bei 0°C mit 0,25 g (1,76 mMol) Phosphor(V)-oxid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei 20°C und dann 4 Stunden unter Rückfluß gerührt, anschließend auf etwa das doppelte Volumen Wasser gegossen und geschüttelt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wäßrige Phase dreimal mit Chloroform nachextrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann eingeengt und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Toluol/Aceton, 10:1) gereinigt.

Man erhält 84 mg (42% der Theorie) $3-\{\alpha-Methoximino-\alpha-[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl\}-methyl\}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin.$

15 1 H-NMR (D₆-DMSO, δ): 4,87; 3,84; 4,38; 4,10 ppm.

Ausgangsstoffe der Formel (IV):

Beispiel (IV-1)

9,0 g (28 mmol) 3-[α-Methoximino-α-(2-tetrahydropyran-2-yl-oxy)-benzyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin werden mit 1,8 g Ionenaustauscher "Lewatit SPC 108" in 90 ml Methanol 15 Stunden bei 20°C gerührt. Die Mischung wird dann im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (mit Hexan/Aceton, Vol.: 7:3) gereinigt.

Man erhält als 1. Fraktion 0,6 g (9% der Theorie) Z-{3-[α-Methoximino-α-(2-hydroxy-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin} als amorphes Produkt und als
 2. Fraktion 3,3 g (50% der Theorie) E-{3-[α-Methoximino-α-(2-hydroxy-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin} vom Schmelzpunkt 153°C.

10

15

Ausgangsstoffe der Formel (IX):

Beispiel (IX-1)

Zu 6,8 g (98 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid in 290 ml Methanol werden 13,9 g (211 mmol) einer 85%igen wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung und 17 g (58 mmol) α-Methoximino-α-(2-tetrahydropyran-2-yl-oxy-phenyl)-essigsäure-methylester gegeben und die Mischung wird eine Stunde bei 40°C gerührt. Dann werden 7,7 g (56 mmol) Kaliumcarbonat dazu gegeben und 42,5 g (226 mmol) 1,2-Dibrom-ethan zugetropft. Die Mischung wird dann 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (mit Hexan/Aceton, Vol.: 7/3) gereinigt.

Man erhält 9,0 g (49% der Theorie) 3- $[\alpha$ -Methoximino- α -(2-tetrahydropyran-2-yloxy)-benzyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin als öliges Produkt.

10

Ausgangsstoffe der Formel (X):

Beispiel (X-1)

203 g (1,81 mol) Kalium-t-butylat werden in 2 Liter t-Butanol vorgelegt und zu dieser Lösung werden 564 g (4,93 mol) t-Butyl-nitrit und 411 g (1,64 mol) 2-Tetra-hydropyranyloxy-phenylessigsäure-methylester - gelöst in 500 ml t-Butanol - tropfenweise gegeben. Nach 90 Minuten werden 350 g (2,47 mol) Methyliodid zugetropft und die Mischung wird 15 Stunden bei 20°C gerührt. Dann wird im Wasserstrahl-vakuum eingeengt, der Rückstand in Methyl-t-butylether aufgenommen mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der Rückstand wird durch Digerieren mit Diethylether zur Kristallisation gebracht und das Produkt wird durch Absaugen isoliert.

Man erhält 69,3 g (15% der Theorie) α -Methoximino- α -(2-tetrahydropyran-2-yl-oxyphenyl)-essigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 79°C.

Ausgangsstoffe der Formel (XI):

Beispiel (XI-1)

Eine Mischung aus 500 g (3,0 mol) 2-Hydroxy-phenylessigsäure-methylester, 506 g (6,0 mol) 3,4-Dihydro-pyran, einer Spatelspitze p-Toluol-sulfonsäure und 2,5 Liter Tetrahydrofuran wird 15 Stunden bei 20°C gerührt, dann mit eiskalter 10%iger wässriger Kaliumhydroxid-Lösung verrührt, mit Natriumsulfat versetzt und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 698 g (99% der Theorie) 2-Tetrahydropyranyloxy-phenylessigsäure-10 methylester als öligen Rückstand.

10

Ausgangsstoffe der Formel (VI):

Beispiel (VI-1)

0,50 g (2,13 mMol) 3-[α-Methoximino-α-(2-methyl-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin und 0,57 g (3,2 mMol) N-Brom-succinimid werden in 10 ml Tetrachlormethan vorgelegt und nach Zugabe von 200 mg Azoisobutyronitril 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 0,57 g (3,2 mMol) N-Brom-succinimid wird das Gemisch eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abgekühlt, filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel; Toluol/Aceton, 10:1).

Man erhält 20 mg (30% der Theorie) 3-[α -Methoximino- α -(2-brommethyl-phenyl)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin.

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 4,4 ppm.

. 5

10

Ausgangsstoffe der Formel (XIII):

Beispiel (XIII-1)

19,6 g (0,283 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 150 ml Methanol vorgelegt und langsam mit einer Lösung von 36,9 g (0,565 Mol) Kaliumhydroxid (86%ig) in 150 ml Methanol versetzt. Dann werden 30 g (0,145 Mol) α-Methoximino-α-(2-methyl-phenyl)-essigsäure-methylester portionsweise dazugegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend werden bei 20°C 20 g (0,145 Mol) Kaliumcarbonat und 122 g (0,65 Mol) 1,2-Dibrom-ethan dazugegeben und die Reaktionsmischung 17 Stunden bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, das Filtrat eingeengt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel; Toluol/Aceton, 15:1).

Man erhält 15,2 g (45% der Theorie) 3-[α -Methoximino- α -(2-methyl-phenyl)-methyl}-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin.

15 1 H-NMR (CDCl₃, δ): 2,2 ppm.

10

Ausgangsstoffe der Formel (XIV):

Beispiel (XIV-1)

187,5 g (1,673 Mol) Kalium-t-butylat werden in 1875 ml t-Butanol gelöst. Hierzu werden 471,5 g (4,57 Mol) t-Butylnitrit und 250 g (1,525 Mol) 2-Methyl-phenylessigsäure-methylester - gelöst in 500 ml t-Butanol - so eindosiert, daß die Innentemperatur 50°C nicht übersteigt. Das Gemisch wird 90 Minuten bei 20°C bis 30°C gerührt. Dann werden 326,5 g (2,3 Mol) Methyliodid tropfenweise dazugegeben und die Reaktionsmischung wird 14 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der Rückstand in 2 Liter Wasser aufgenommen und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt, der Rückstand in 250 ml Isopropanol aufgenommen und bei Rückfluß bis zur Trübung mit Wasser versetzt.

Nach Abkühlen auf 0°C und 60 Minuten Rühren wird das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert

Man erhält 84,5 g (27% der Theorie) α -Methoximino- α -(2-methyl-phenyl)-essigsäure-methylester vom Schmelzpunkt 53°C.

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 2,19 ppm.

10

Ausgangsstoffe der Formel (VIII):

Beispiel (VIII-1)

0,8 g (2,36 mMol) α-Methoximino-α-[2-(2,4-dimethylphenoxy-methyl)-phenyl]-essig-säurechlorid werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,26 g (2,6 mMol) Triethylamin versetzt. Dann werden bei 0°C 0,25 g (2,6 mMol) O-(2-Hydroxy-ethyl)-hydroxylamin, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden bei 20°C gerührt, dann auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die Extraktionslösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographiert (Kieselgel; Toluol/Aceton, 10:1).

Man erhält 0,4 g (50% der Theorie) N-(2-Hydroxy-ethoxy)- α -methoximino- α -[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-acetamid.

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 3,65; 3,90; 9,15 ppm.

Ausgangsstoffe der Formel (XV):

Beispiel (XV-1)

0,93 g (2,95 mMol) α-Methoximino-α-[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-essigsäure werden mit 4,0 g (2,9 mMol) Thionylchlorid und 50 mg Dimethyl-formamid vermischt und die Mischung wird 30 Minuten unter Rückfluß gerührt. Dann werden die leichter flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 0,95 g α-Methoximino-α-[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-essigsäurechlorid als öligen Rückstand.

Beispiel (XV-2)

2,0 g (6,1 mMol) α-Methoximino-α-{2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl)-essigsäure-methylester werden in 20 ml Isopropanol gelöst und mit 30 ml 1N-Natronlauge versetzt. Die Mischung wird 14 Stunden bei 40°C gerührt und dann auf Wasser gegossen. Dann wird mit 2N-Salzsäure auf pH 6 eingestellt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,5 g (78% der Theorie) α -Methoximino- α -[2-(2,4-dimethyl-phenoxy-methyl)-phenyl]-essigsäure.

10 ${}^{1}\text{H-NMR}$ (CDCl₃, δ): 3,9; 4,85 ppm.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Pyrenophora teres-Test (Gerste) / protektiv

Lösungsmittel:

10 Gewichtsteile N-Methyl-pyrrolidon

5 Emulgator:

10

15

0.6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Abtrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Pyrenophora teres besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt.

7 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.

In diesem Test zeigte beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer Aufwandmenge von 400 g/ha einen Wirkungsgrad von 100%.

Beispiel B

Phytophthora-Test (Tomate) / systemisch

Lösungsmittel:

4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften wird die Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der sich junge versuchsbereite Pflanzen befinden. 3 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Phytophthora infestans inokuliert.

Die Pflanzen werden in einer Inkubationskabine mit 100% relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C aufgestellt.

- 3 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung.
- In diesem Test zeigte beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer Wirkstoffkonzentration von 100 ppm einen Wirkungsgrad von 58%.

Beispiel C

Pyricularia-Test (Reis) / systemisch

Lösungsmittel:

12,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf systemische Eigenschaften werden 40 ml der Wirkstoffzubereitung auf Einheitserde gegossen, in der junge Reispflanzen angezogen wurden. 7 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inokuliert. Danach verbleiben die Pflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 25°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von 100% bis zur Auswertung.

15 4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung des Krankheitsbefalls.

In diesem Test zeigte beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 bei einer Aufwandmenge von 100 mg/100 ml einen Wirkungsgrad von 80%.

15

20

Patentansprüche

1. Azadioxacycloalkene der allgemeinen Formel (I),

in welcher

5 A für gegebenenfalls substituiertes Alkandiyl (Alkylen) steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Arylen oder Heteroarylen steht,

E für eine 1-Alken-1,1-diyl-Gruppierung steht, die in 2-Position einen Rest R¹ enthält, oder für eine 2-Aza-1-alken-1,1-diyl-Gruppierung steht, die in 2-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 3-Oxa-oder 3-Thia-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R¹ enthält, oder für eine 3-Aza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 3-Position einen Rest R und in 1-Position einen Rest R¹ enthält, oder für eine 1-Aza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 3-Oxa- oder 3-Thia-1-aza-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine 1,3-Diaza-1-propen-2,3-diyl-Gruppierung steht, die in 3-Position einen Rest R und in 1-Position einen Rest R² enthält, oder für eine gegebenenfalls substituierte Imino-Gruppierung ("Azamethylen", N-R³) steht,

wobei

- R für Alkyl steht,
- R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino steht,
- 5 R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino steht, und
 - R³ für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,
 - G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Oxaalkendiyl, Alkindiyl oder eine der nachstehenden Gruppierungen steht
- 15 -Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-, -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, CH₂-Q-CQ-,
 -Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-,
 -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-,
 -CQ-N(R⁵)-, -N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-, -N=C(R⁴)-Q-CH₂-,
 -CH₂-O-N=C(R⁴)-, -N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-,
 20 -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-, -CQ-CH₂- oder -N=N-C(R⁴)=N-O-,

wobei

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

20

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R⁴ für Wasserstoff, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Cycloalkyl steht, und
- 5 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy oder Cycloalkyl steht, und
 - Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,
 Cycloalkyl, Aryl oder Heterocyclyl steht.
 - 2. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, in welcher
- 10 A für gegebenenfalls durch Halogen oder durch Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
 - Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenylen oder Naphthylen oder für Heteroarylen mit 5 oder 6 Ringgliedern, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und gegebenenfalls ein oder zwei weitere für Stickstoff stehen, steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

10

15

ieweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

worin

20 Y für Sauerstoff, Schwefel, Methylen (CH₂) oder Alkylimino (N-R) steht,

R für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten steht,

5

R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten steht, und

10

R³ für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

15

G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkandiyl, Alkendiyl, Oxaalkendiyl, Alkindiyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder eine der nachstehenden Gruppierungen steht

20

-Q-CQ-, -CQ-Q-, -CH₂-Q-; -Q-CH₂-, -CQ-Q-CH₂-, CH₂-Q-CQ-, -Q-CQ-CH₂-, -Q-CQ-Q-CH₂-, -N=N-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -CQ-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)-,

25

-CQ-N(R⁵)-, -N(R⁵)-CQ-, -Q-CQ-N(R⁵)-, -N=C(R⁴)-Q-CH₂-, -CH₂-O-N=C(R⁴)-, -N(R⁵)-CQ-Q-, -CQ-N(R⁵)-CQ-Q-, -N(R⁵)-CQ-Q-CH₂-, -CQ-CH₂- oder -N=N-C(R⁴)=N-O-,

wobei

5

- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

R⁴ für Wasserstoff, Cyano, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

15

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und

20

Z

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfinyl (welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiert sind) substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils

- 127 -

gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils bis zu 8 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Carboxy, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiert ist), C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder (gegebenenfalls benzannelliertes) Heterocyclyl mit 5 oder 6 Ringgliedern, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und gegebenenfalls ein oder zwei weitere für Stickstoff stehen, steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15

5

10

20

25

Sauerstoff (als Ersatz für zwei geminale Wasserstoffatome), Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamovl, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen, jeweils gegebenenfalls ein-

10

15

20

25

fach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern, von denen jeweils 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Heteroatome sind - insbesondere Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel -, sowie jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen und/oder Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 5 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl, Benzyloxy, Phenylethyl oder Phenylethyloxy.

3. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, in welcher

A für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl substituiertes Methylen oder Dimethylen (Ethan-1,2-diyl) steht

15

Ar

für jeweils gegebenenfalls substituiertes ortho-, meta- oder para-Phenylen, für Furandiyl, Thiophendiyl, Pyrroldiyl, Pyrazoldiyl, Triazoldiyl, Oxazoldiyl, Isoxazoldiyl, Thiazoldiyl, Isothiazoldiyl, Oxadiazoldiyl, Thiadiazoldiyl, Pyridindiyl, Pyrimidindiyl, Pyridazindiyl, Pyrazindiyl, 1,3,4-Triazindiyl oder 1,2,3-Triazindiyl steht, wobei die möglichen Substituenten insbesondere aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Cyano, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl,

10 E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

worin

- Y für Sauerstoff, Schwefel, Methylen (CH₂) oder Alkylimino (N-R) steht,
- R für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl steht,
 - R¹ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy, Ethoxy,

Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht,

R² für Wasserstoff, Amino, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylamino, Ethylamino oder Dimethylamino steht, und

R³ für Wasserstoff, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für Allyl oder Propargyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

G für eine Einfachbindung, für Sauerstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes Methylen, Dimethylen (Ethan-1,2-diyl), Ethen-1,2-diyl, Ethin-1,2-diyl oder eine der nachstehenden Gruppierungen

5

10

15

25

20

 $-N(R^5)-CQ-Q-CH_2-$, $-CQ-CH_2-$ oder $-N=N-C(R^4)=N-O-$,

wobei

- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R⁴ für Wasserstoff, Cyano, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Dimethylamino oder Diethylamino oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Cyano oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht, und

Z für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl (welche jeweils ge-

5

10

15

20

10

15

gebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiert sind) substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Allyl, Crotonyl, 1-Methyl-allyl, Propargyl oder 1-Methyl-propargyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiert ist), Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Benzofuryl, Tetrahydropyranyl, Thienyl, Benzothienyl, Pyrrolyl, Dihydropyrrolyl, Tetrahydropyrrolyl, Benzopyrrolyl, Benzodihydropyrrolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Benzthiazolyl, Isothiazolyl, Imidazolyl, Benzimidazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl oder 1,3,5-Triazinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

20

25

Sauerstoff (als Ersatz für zwei geminale Wasserstoffatome), Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy,

10

20

Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl; jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, sowie jeweils gegebenenfalls im Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Carboxy, Carbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Acetyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

- 4. Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1, in welcher
- 15 A für Dimethylen (Ethan-1,2-diyl) steht,
 - Ar für ortho-Phenylen, Pyridin-2,3-diyl oder Thiophen-2,3-diyl steht,
 - E für eine der nachstehenden Gruppierungen steht

worin

R¹ und R² jeweils für Methoxy stehen,

)

G für Sauerstoff, Methylen oder eine der nachstehenden Gruppierungen

-CH₂-O-, -O-CH₂-, -S(O)_n-, -CH₂-S(O)_n-, -S(O)_n-CH₂-, -C(R⁴)=N-O-, O-N=C(R⁴)-, -C(R⁴)=N-O-CH₂-, -N(R⁵)- oder -

 CH_2 -O-N= $C(R^4)$ - steht,

5

wobei

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

R⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

R⁵ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, und

10

Z

für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, 1,2,3-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl oder 1,3,5-Triazinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Bethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Methoximinoethyl, geweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Methylendioxy oder Ethylendioxy, sowie jeweils gegebenenfalls im

20

PCT/EP94/02533

Phenylteil einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy, Benzyl oder Benzyloxy.

- 5
- 5. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
- Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Pilze und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
 - Verfahren zur Herstellung von Azadioxacycloalkenen der allgemeinen Formel
 (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel (II)

15

in welcher

Ar. E. G und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

R für Alkyl steht,

in einer ersten Stufe mit Hydroxylamin oder mit einem Hydrogenhalogenid hiervon, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors

und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und in situ, d.h. ohne Zwischenisolierung des Produktes der ersten Stufe, in einer zweiten Stufe mit disubstituierten Alkanen der allgemeinen Formel (III)

5 X-A-X (III)

in welcher

- A die oben angegebene Bedeutung hat und
- X für Halogen, Alkylsulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man

(b) für den Fall, daß in der Formel (I) G für Sauerstoff oder die Gruppierung -CH₂-O- steht und A, Ar, E und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

Hydroxyarylverbindungen der allgemeinen Formel (IV),

HO Ar
$$E$$
 O A (IV)

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben,

(

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (V),

$$Z-(CH_2)_m-X$$
 (V)

in welcher

X und Z die oben angegebene Bedeutung haben und

5 m für die Zahlen 0 oder 1 steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und gegebenenfalls anschließend an der Gruppierung Z nach üblichen Methoden Substitutionsreaktionen durchführt, oder wenn man

10 (c) für den Fall, daß in der Formel (I) G für die Gruppierung -Q-CH₂-steht und A, Ar, E und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

Halogenmethylverbindungen der allgemeinen Formel (VI)

$$X^1$$
-CH₂ Ar E O A (VI)

in welcher

A, Ar und E die oben angegebene Bedeutung haben und

X1 für Halogen steht,

mit Verbindungen der allgemeinen Formel (VII)

in welcher

Q und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder wenn man

(d) Hydroxyalkoxyamide der allgemeinen Formel (VIII)

in welcher

10 A, Ar, E, G und Z die oben angegebenen Bedeutung haben,

mit einem Wasser-entziehenden Mittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels dehydratisierend cyclisiert.

- 8. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Fungizide.
- Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No
PCT/EP 94/02533

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D273/01 C07D413/00 C07D417 A01N43/88	7/00 A01N43/72 A01N	43/82
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national clas	sification and IPC	
IPC 6	C07D C07C		
PC CO7D273/O1 CO7D413/OU CU/U41//OU AUIN43/72 AUIN43/82			
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data t	ase and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	INDUSTRIES PLC) 21 October 1987 cited in the application	AL.	1-9
Y	KAISHA) 24 February 1993	U KABUSHIKI	1-9
Y	see the whole document, in part pages 46, 47, example 3, pages	icular 52-54,	1-9
		-/	
l			
<u></u>		<u></u>	
X Fu	rther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
l '	•	or priority date and not in conflict w	ith the application but
cons	idered to be of particular relevance	invention	
្រី ដែរករុ	g date	cannot be considered novel or cannot	t be considered to
whic	h is cited to establish the publication date of another	"Y" document of particular relevance; the	e claimed invention nventive step when the
othe	r means	ments, such combination being obvi	ous to a person skilled
		'&' document member of the same pater	
Date of th	ne actual completion of the international search	Date of mailing of the international	earch report
	28 October 1994	25. 11. 94	
Name and	d mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Allard, M	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No PCT/EP 94/02533

		PC1/EP 94/02533	
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12 March 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 98566t, page 757; cited in the application see abstract & JP,A,01 221 371 (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 4 September 1989		1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 1, 2 July 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 6381y, page 622; cited in the application see abstract & JP,A,02 001 484 (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 5 January 1990		1-9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 94/02533

Patent document ited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0242081	21-10-87	AU-B-	609035	26-04-91
CL V OFFEROT	L1 10 0,	AU-A-	7119687	22-10-87
		CA-A-	1297480	17-03-92
		CN-B-	1021720	04-08-93
		DE-D-	3789117	24-03-94
		DE-T-	3789117	26-05-94
		DE-D-	3789683	01-06-94
		DE-T-	3789683	25-08-94
		DK-B-	169268	26-09-94
		EP-A-	0391451	10-10-90
		EP-A-	0387923	19-09-90
		ES-T-	2052556	16-07-94
		GB-A-	2189485	28-10-87
		GB-A-	2223016	28-03-90
		GB-A-	2223017	28-03-90
		GB-A-	2226817	11-07-90
	•	JP-A-	62294657	22-12-87
		SU-A-	1665875	23-07-91
		US-A-	5057146	15-10-91
		SU-A-	1598872	07-10-90
		3U-Y-	133007 5	
EP-A-0528681	24-02-93	JP-A-	5043533	23-02-93
LI A VOLUUI	5	AU-B-	647654	24-03-94
		AU-A-	2111892	25-02-93
		US-A-	5248687	28-09-93
TD 4 0056161	21-07-82	DE-A-	3100728	26-08-82
EP-A-0056161	21-U/-02	AU-A-	7917682	22-07-82
		JP-A-	57154161	22-09-82
		UF-X-	J/1J7101	
JP-A-01221371	04-09-89	NONE		
JP-A-02001484	05-01-90	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02533

A. KI.ASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D273/01 CO7D413/00 CO7D417/ A01N43/88	00 A01N43/72 A0	01N43/82
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7D CO7C	ole)	
	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so		
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwen	dete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,O 242 081 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 21. Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-9
Y	EP,A,O 528 681 (SHIONOGI SEIYAKU KAISHA) 24. Februar 1993 siehe das ganze Dokument	KABUSHIKI	1-9
Y	EP,A,O 056 161 (BAYER AG) 21. Jul siehe das ganze Dokument, insbeso Seiten 46, 47, Beispiel 3, Seiten Beispiele 21-23, 25-27, 31 und 35	ondere n 52-54,	1-9
	-	-/ 	
	·		
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
'A' Verôff aber r 'E' älteres Anme 'L' Verôff	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	oder dem Prioritätsdahum verottet Anmeldung nicht kollidiert, sonde Erfindung zugrundeliegenden Priorite angegeben ist	ern nur zum Verstandnis des der nzips oder der ihr zugrundeliegenden Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Mendichung nicht als neu oder auf
ander soll o ausge 'O' Veröfl	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) fentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"Y" Veröffentlichung von besonderer kann nicht als auf erfinderischer in werden, wenn die Veröffentlichung	Bedeutung, die beanspruchte Erfindung Tätigkeit beruhend betrachtet ng mit einer oder mehreren anderen one in Verbindung gebracht wird und
'P' Veröss		*&* Veröffentlichung, die Mitglied de	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationales	n Recherchenberichts
	28. Oktober 1994	2 5. 11. 94	
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Th. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Allard, M	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02533

	<u>l P</u>	PCT/EP 94	/02533
C.(Fortsetzu	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommen	den Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12. März 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 98566t, Seite 757; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & JP,A,01 221 371 (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 4. September 1989		1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 1, 2. Juli 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 6381y, Seite 622; in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung & JP,A,02 001 484 (HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 5. Januar 1990		1-9
			j

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsatzung von Biatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichtn. o-n, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02533

Im Recherchenbericht eführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0242081	21-10-87	AU-B-	609035	26-04-91
FL V OTATOOT	£1 10 0/	AU-A-	7119687	22-10-87
		CA-A-	1297480	17-03-92
		CN-B-	1021720	04-08-93
		DE-D-	3789117	24-03-94
		DE-T-	3789117	26-05-94
		DE-D-	3789683	01-06-94
		DE-T-	3789683	25-08-94
		DK-B-	169268	26-09-94
		EP-A-	0391451	10-10-90
•		EP-A-	0387923	19-09-90
		ES-T-	2052556	16-07-94
_		GB-A-	2189485	28-10-87
,		GB-A-	2223016	28 - 03-90
		GB-A-	2223017	28 - 03 -9 0
	•	GB-A-	2226817	11-07-90
		JP-A-	62294657	22-12-87
		SU-A-	1665875	23-07-91
		US-A-	5057146	15-10-91
·		SU-A-	1598872	07-10-90
EP-A-0528681	24-02-93	JP-A-	5043533	23-02-93
FL V ANTOROT	L 1 0 L 3 0	AU-B-	647654	24-03-94
		AU-A-	2111892	25-02-93
		US-A-	5248687	28-09-93
EP-A-0056161	21-07-82	DE-A-	3100728	26-08-82
LI V OODOIGI	21 0, 02	AU-A-	7917682	22-07 - 82
		JP-A-	57154161	22-09-82
JP-A-01221371	04-09-89	KEINE		
JP-A-02001484	05-01-90	KEINE		

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.